

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

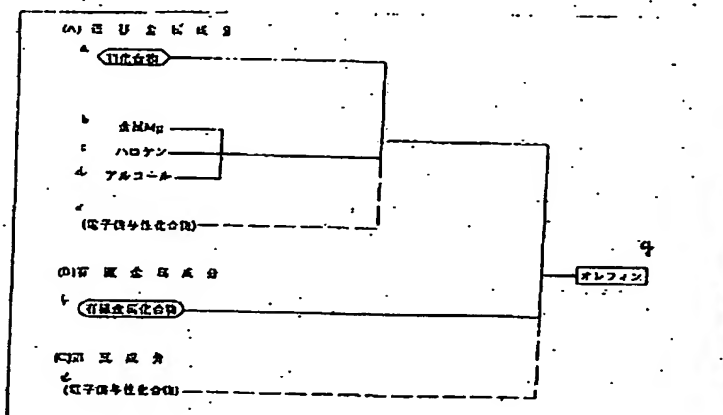


## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08F 10/00, 4/654		(11) 国際公開番号 WO 91/09887	
A1		(43) 国際公開日 1991年7月11日 (11.07.1991)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP90/01709 (22) 国際出願日 1990年12月26日 (26.12.90)		(81) 指定国 AT (欧州特許), AU, BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), KB, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.	
(30) 優先権データ 特願平1/343340 1989年12月28日 (28.12.89) JP		添付公開書類 国際調査報告書	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 船橋英雄 (FUNABASHI, Hideo) [JP/JP] 菅原昭伸 (SUGAHARA, Akinobu) [JP/JP] 田中 明 (TANAKA, Akira) [JP/JP] 戸田昌利 (TODA, Masatoshi) [JP/JP] 太田 明 (OTA, Tsuyoshi) [JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内 Ohiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 渡辺喜平, 外 (WATANABE, Kikui et al.) 〒101 東京都千代田区神田須田町1丁目14番6号 神田荒木ビル9階 Tokyo, (JP)			

(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST COMPONENT AND POLYOLEF-  
IN

(54) 発明の名称 オレフィン重合用触媒成分及びポリオレフィンの製造方法



## (57) Abstract

A process for producing a carrier material for a new olefin polymerization catalyst, a solid catalyst composition by using the carrier material, and a polyolefin by using the composition. The carrier material comprises a solid product obtained from metallic magnesium, and alcohol, and at least 0.0001 gram atom of a halogen per mole of the metallic magnesium. The solid catalyst composition comprises the solid product, a titanium compound and optionally an electron donating compound.

(57) 要約

新規なオレフィン重合用触媒の担体原料、この担体原料を用いた固体触媒組成物及びこの固体触媒組成物を用いたポリオレフィンの製造方法を提供する。

上記担体原料は、金属マグネシウムとアルコールと金属マグネシウム1モルに対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲンとから得られる固体生成物からなる。上記固体触媒組成物は、上記固体生成物と、チタン化合物と、場合により使用される電子供与性化合物とからなる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GI	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU	ソビエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャド
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MO	マダガスカル		

-1-  
明 細 書

## オレフィン重合用触媒成分及びポリオレフィンの製造方法

## [技術分野]

本発明は、オレフィン重合用の触媒成分及びポリオレフィンの製造方法に関する。

## [背景技術]

チーグラ型触媒と一般に呼ばれているオレフィン重合用触媒は、遷移金属化合物成分と有機金属化合物成分とから一般に構成されている。それら二成分のうち、前者の遷移金属化合物成分の調製に塩化マグネシウムやマグネシウムジアルコキシドを担体原料として用いる技術が従来より広範に実施されており、またその関連技術として極めて多くのものが存在している。

しかしながら、これらのマグネシウム化合物をオレフィン重合用触媒の担体原料として用いる場合、触媒としての活性向上及び生成ポリマーの粒径制御のために最適粒径のものを用いる必要があり、マグネシウム化合物のみを粉砕して担体原料とする場合もあれば、未粉砕のマグネシウム化合物をエステル等で処理する際に共粉砕するという形態をとる場合もあるが、いずれにせよ機械的粉砕等の処理が不可欠の操作となっている。かかる粉砕処理等を施さないものを担体原料として用いた場合、重合活性は低く、遷移金属（例えばチタン）それ自体の担持量が低いため、単位触媒あたりの生産性が低く、これに起因してポリマー中の残留塩素量が多くなる等の問題が生じる。更に、得られるポリマー粒子の形状や粒径分布にも問題があり、ポリオレフィンを製造する際のプロセス上のトラブル（例えば、多発した微粉ポリマーのための移送ラインの閉塞）が生じる原因にもなる。それゆえ、粉砕工程は非常に重要なものと認識され、その機械的粉砕のための条件設定（湿式か又は乾式かという粉砕方式、粉砕品の形状に影響を与える粉砕機、粉砕強度、粉砕時間等）などの工程一つをとってみても、相当な労力、コストのかかるものであった。

また、生成ポリマーの粒径、形状等、いわゆるモルフォロジー改良を目的として、シリカ等の無機酸化物上にマグネシウムを担持させる方法（特開昭61-

291604、同61-291105、同62-119203、又は同62-119204号各公報)や、マグネシウム化合物を一旦アルコール等の溶媒に溶解した後、再び析出させたものを用いる方法(特開昭56-811号公報)も知られているが、これらにおいては粉碎工程は省略できるものの、担持処理や溶解、析出処理が必須となるため工程的にも極めて煩雑になり、触媒の性能安定性にかけるという欠点がある。

かかる現状に鑑み、本発明者らは鋭意検討を行なった結果、金属マグネシウム、アルコール及び特定量のハロゲンを反応させて得た生成物は、粒径分布が狭く、粉碎処理等の最適粒径調整処理を施さなくてもそのままオレフィン重合用触媒の担体原料として使用でき、その場合、従来と同等以上のチタン担持量、重合活性、立体規則性を発現しつつ、生成するポリマーにおいて、そのモルフォロジーも格段に優れているという驚くべき事実を見出した。更には、金属マグネシウム、アルコール及びハロゲンの反応条件を適宜選択すれば、生成するポリマーのモルフォロジー制御も自由に行なうことができることも見出したのである。

ところで、本発明にかかる金属マグネシウム、アルコール及び特定量のハロゲンを反応させて得た生成物は、従来知られているいかなるマグネシウム系担体原料とも全く異なる物質である。事実、従来より金属マグネシウムとアルコールを反応させる際には少量のヨウ素や、オルトギ酸エチル等を投入することが知られている(特公昭46-7093号公報、米国特許第4,412,132号明細書)が、これらの反応においてはヨウ素等は単に反応開始剤として用いられているに過ぎず、量的にもごく微量である。それに比べ、本発明において用いるハロゲンの量が反応開始剤として用いるよりはるかに多量であることから、本発明にかかる生成物がこれら従来技術に示されているものとは全く異なるものであることがわかる。

すなわち、本発明は従来知られていない全く新しいオレフィン重合用触媒の担体原料を提供し、かつそれを用いた固体触媒組成物及びポリオレフィンの製造方法を提供することを目的とするものである。

#### [発明の開示]

本発明は、上記目的を達成するため、オレフィン重合用固体触媒成分調製に用

いる固体生成物であつて、金属マグネシウム、アルコール、及び金属マグネシウム1モルに対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲンを反応させて得られる固体生成物を提供する。

また、本発明は、(a) 金属マグネシウム、アルコール、及び金属マグネシウム1モルに対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲンを反応させて得られる固体生成物と (b) チタン化合物と (c) 場合により、電子供与性化合物とを用いて得られる固体触媒組成物を提供する。

さらに、本発明は、(A) (a) 金属マグネシウム、アルコール、及び金属マグネシウム1モルに対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲンを反応させて得られる固体生成物と (b) チタン化合物と (c) 場合により、電子供与性化合物とを用いて得られる固体触媒成分と、(B) 有機金属化合物と、(C) 場合により、電子供与性化合物と、を用いるポリオレフィンの製造方法を提供する。

この場合、上記固体生成物 (a) は、下記式 (1) で示される球形度 (S) が  $S < 1.60$  であり、かつ下記式 (2) で示される粒径分布指数 (P) が  $P < 5.0$  であることが好ましい。

$$S = (E1/E2)^2 \quad \dots (1)$$

(ここで、E1は粒子の投影の輪郭長、E2は粒子の投影面積に等しい円の周長を示す。)

$$P = D90/D10 \quad \dots (2)$$

(ここで、D90は累積重量分率が90%に対応する粒子径、D10は累積重量分率が10%に対応する粒子径を示す。)

また、上記式 (1) で示される球形度 (S) が  $S < 1.60$  であり、かつ上記式 (2) で示される粒径分布指数 (P) が  $P < 5.0$  である固体生成物は、少なくとも金属マグネシウム、アルコールを反応させて得られたものであれば、触媒の担体原料として良好な性質を示す。

さらに、固体生成物は、CuK $\alpha$ 線で測定したX線回折スペクトルにおいて散乱角  $5 \sim 20^\circ$  の範囲に強ピーク3本が出現し、しかもこれらのピークを低散乱角側から順にピークa、ピークb及びピークcとした場合に、ピーク強度比  $b/c$  が0.4以上であることが好ましい。

また、本発明のポリオレフィンの製造方法によれば、上記式(1)で示される球形度(S)が $S < 1.60$ であり、かつ上記式(2)で示される粒径分布指数(P)が $P < 5.0$ であるポリオレフィンパウダーを良好に得ることができる。

〔図面の簡単な説明〕

第1図は、本発明製造方法の一例を示すフローチャートである。

〔発明を実施するための最良の形態〕

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明で用いる固体生成物(a)は、金属マグネシウムとハロゲンとアルコールとから得る。

この場合、金属マグネシウムの形状等は特に限定されない。従って、任意の粒径の金属マグネシウム、例えば顆粒状、リボン状、粉末状等の金属マグネシウムを用いることができる。また、金属マグネシウムの表面状態も特に限定されないが、表面に酸化マグネシウム等の被膜が生成されていないものが好ましい。

また、アルコールとしては任意のものを用いることができるが、炭素原子数1～6の低級アルコールを用いるのが好ましい。特に、エタノールを用いると、触媒性能の発現を著しく向上させる固体生成物が得られるので好ましい。また、アルコールの純度及び含水量も限られないが、含水量の多いアルコールを用いると金属マグネシウム表面に水酸化マグネシウム $[Mg(OH)_2]$ が生成されるので、含水量が1%以下、特に2000ppm以下のアルコールを用いるのが好ましい。更に、より良好なモルフォロジーを有する固体生成物(a)を得るためには、水分は少なければ少ないほど好ましく、一般的には200ppm以下が望ましい。

ハロゲンの種類については特に制限されないが、塩素、臭素又はヨウ素、特にヨウ素が好適に使用される。これらの状態、形状、粒度等は特に限定されず、任意のものでよく、例えばアルコール系溶媒(例えば、エタノール)中の溶液の形で用いることができる。

アルコールの量については問わないが、金属マグネシウム1モルに対して好ましくは2～100モル、特に好ましくは5～50モルである。アルコール量が多すぎる場合、モルフォロジーの良好な固体生成物(a)の収率が低下するおそれ

があり、少なすぎる場合は、反応槽での攪拌がスムーズに行なわれなくなるおそれがある。しかし、そのモル比に限定されるものではない。

ハロゲンの使用量については、金属マグネシウム1モルに対して、

0.0001グラム原子以上、好ましくは0.0005グラム原子以上、更に好ましくは0.001グラム原子以上用いる。0.0001グラム原子未満の場合、ハロゲンを反応開始剤として用いる量と大差なく、得られた固体生成物(a)を粉砕することなく用いた場合、担持量、活性、立体規則性、生成ポリマーのモルフォロジー等すべてにおいて不良となる。そのため、固体生成物(a)の粉砕処理が不可欠なものとなる。

ハロゲン使用量の上限については特に定めないが、本発明でいう固体生成物(a)が得られる範囲で適宜選択すればよい。一般的には、0.06グラム原子未満の範囲で選ばれる。

また、ハロゲンの使用量を適宜選択することにより、固体生成物(a)の粒径を自由にコントロールすることが可能である。

金属マグネシウムとアルコールとハロゲンとの反応それ自体は、公知の方法と同様に実施することができる。即ち、金属マグネシウムとアルコールとハロゲンとを、還流下(約79℃)で、水素ガスの発生が認められなくなるまで(通常、約20~30時間)反応させて固体生成物を得る方法である。具体的には、例えばハロゲンとしてヨウ素を用いる場合、金属マグネシウム、アルコール中に固体状のヨウ素を投入し、しかる後に加熱し還流する方法、金属マグネシウム、アルコール中にヨウ素のアルコール溶液を滴下投入後加熱し還流する方法や、金属マグネシウム、アルコール溶液を加熱しつつヨウ素のアルコール溶液を滴下する方法などが挙げられる。いずれの方法も、不活性ガス(例えば、窒素ガス、アルゴンガス)雰囲気下で、場合により不活性有機溶媒(例えば、n-ヘキサン等の飽和炭化水素)を用いて行なうことが好ましい。金属マグネシウム、アルコール、ハロゲンの投入については、最初から各々全量を反応槽に投入しておく必要はなく、分割して投入してもよい。特に好ましい形態は、アルコールを最初から全量投入しておき、金属マグネシウムを数回に分割して投入する方法である。このようにした場合、水素ガスの一時的な大量発生を防ぐことができ、安全面から非常

に望ましい。また、反応槽も小型化することが可能となる。更には、水素ガスの一時的な大量発生により引き起こされるアルコールやハロゲンの飛沫同伴を防ぐことも可能となる。分割する回数は、反応槽の規模を勘案して決めればよく、特に問わないが、操作の煩雑さを考えると通常5～10回が好適である。

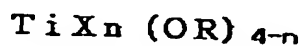
また、反応自体は、バッチ式、連続式のいずれでもよい。さらには、変法として、最初から全量投入したアルコール中に金属マグネシウムを先ず少量投入し、反応により生成した生成物を別の槽に分離して除去した後、再び金属マグネシウムを少量投入するという操作を繰り返すということも可能である。

こうして得た固体生成物を、次の固体触媒組成物の合成に用いる場合、乾燥させたものを用いてもよく、また濾別後ヘプタン等の不活性溶媒で洗浄したものを用いてもよい。いずれの場合においても、得られた固体生成物(a)は、粉砕あるいは粒度分布をそろえるための分級操作をすることなく以下の工程に用いることができる。

また、固体生成物(a)は球状に近く、しかも粒径分布がシャープである。さらには、個々の粒子をとってみても、球形度のばらつきは非常に小さい。この場合、前記(1)式で表わされる球形度(S)が1.60未満であり、かつ前記(2)式で表わされる粒径分布指数(P)が5.0未満であることが好ましい。ここで、D90とは重量累積分率が90%に対応する粒子径をいう。即ちD90であらわされる粒子径より小さい粒子群の重量和が全粒子総重量和の90%であることを示している。D10も同様である。

さらに、前記式(1)で示される球形度(S)が $S < 1.60$ であり、かつ前記式(2)で示される粒径分布指数(P)が $P < 5.0$ である固体生成物は、少なくとも金属マグネシウム又は $RMgR'$  (R, R' はアルキル基であって両者は同一でも異なってもよい) で表わされるマグネシウム化合物とアルコールとから得られたものであれば、触媒担体として好適に使用できる。

本発明では、任意のチタン化合物を、チタン化合物(b)として用いることができる。それらのチタン化合物は、例えば、一般式



(式中、Xはハロゲン原子、特に塩素原子であり、Rは炭素原子数1～10の炭



化水素基、特に直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、基Rが複数存在する場合にはそれらは互に同じでも異なってもよい。nは0~4の整数である。)

で表わされるチタン化合物である。具体的には、

$\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{TiCl}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、  
 $\text{TiCl}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{TiCl}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、  
 $\text{TiCl}_2(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{TiCl}_2(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 等を挙  
げることができる。

本発明の固体触媒成分では、必要に応じて任意の電子供与性化合物(c)を用いることができる。それらの電子供与性化合物(c)は、通常は、酸素、窒素、リンあるいは硫黄を含有する有機化合物である。具体的には、アミン類、アミド類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、ホスミルアミド類、エステル類、エーテル類、チオエーテル類、アルコール類、チオエステル類、酸無水物類、酸ハライド類、アルデヒド類、有機酸類、 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合を有する有機ケイ素化合物、アルコキシ基を含有する有機ケイ素化合物等を挙げることができ、より具体的には下記のを挙げることができる。

芳香族カルボン酸、例えば、安息香酸、p-オキシ安息香酸；酸無水物、例えば、無水コハク酸、無水安息香酸、無水p-トルイル酸；炭素原子数3~15のケトン類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノン；炭素原子数2~15のアルデヒド類、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド；炭素原子数2~18のエステル類、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、ピバリン酸エチル、マレイン酸ジメチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ

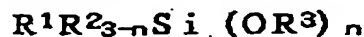
安息香酸エチル、p-ブトキシ安息香酸エチル、o-クロル安息香酸エチル、ナフトエ酸エチル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレン；芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステル、例えばフタル酸のモノエステル及びジエステルが好ましく、例えば、モノメチルフタレート、ジメチルフタレート、モノメチルテレフタレート、ジメチルテレフタレート、モノエチルフタレート、ジエチルフタレート、モノエチルテレフタレート、ジエチルテレフタレート、モノプロピルフタレート、ジプロピルフタレート、モノプロピルテレフタレート、ジプロピルテレフタレート、モノブチルフタレート、ジブチルフタレート、モノブチルテレフタレート、ジブチルテレフタレート、モノイソブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、モノアミルフタレート、ジアミルフタレート、モノイソアミルフタレート、ジイソアミルフタレート、エチルブチルフタレート、エチルイソブチルフタレート、エチルプロピルフタレート。

炭素原子数2～20の酸ハロゲン化物類、この酸ハロゲン化物の酸部分（アシル基部分）としては、炭素数2～20程度の脂肪族（脂環族等の環を有するものも含む。）系の一塩基性、二塩基性または三塩基性酸からそれぞれの水酸基を引き抜いた1価～3価のアシル酸、あるいは炭素数7～20程度の芳香族（アルカール型やアラルキル型のものも含む。）系の一塩基性、二塩基性または三塩基性酸からそれぞれの水酸基を引き抜いた1価～3価のアシル基などが好ましい。また、前記酸ハロゲン化物中のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子などが好ましく、特に塩素原子が好ましい。本発明において、好適に使用することのできる酸ハロゲン化物としては、例えば、アセチルクロリド、アセチルブロミド、プロピオニルクロリド、ブチリルクロリド、イソブチリルクロリド、2-メチルプロピオニルクロリド、バレリルクロリド、イソバレリルクロリド、ヘキサノイルクロリド、メチルヘキサノイルクロリド、2-エチルヘキサノイルクロリド、オクタノイルクロリド、デカノイルクロリド、ウンデカノイルクロリド、ヘキサデカノイルクロリド、オクタデカノイルクロリド、ヘンジルカルボニルクロリド、ジクロヘキサンカルボニルクロリド、マロニルジクロリド、スクシニルジクロリド、ペンタンジオイルジクロリド、ヘキサジオイルジクロリド、ジクロヘキサンジカルボニルジクロリド、ベンゾイルクロリド、ベンゾイルブロミド、メチル

ベンゾイルクロリド、フタロイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド、ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボニルトリクロリドなどを挙げることができる。これらの中でも、特にフタロイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリドなどが好ましく、特にフタロイルクロリドが好ましい。なお、これらの酸ハロゲン化物は、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

炭素原子数2~20のエーテル類、例えば、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル；酸アミド、例えば、酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミド；アミン類、例えば、トリブチルアミン、N、N'-ジメチルピペラジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピロリン、テトラメチルエチレンジアミン；ニトリル類、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリル；テトラメチル尿素、ニトロベンゼン、リチウムブチレート；Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物、例えば、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-クロルプロピルトトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン等を挙げることができる。

さらに一般式



(式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は炭化水素残基であり、それらは同一であってもよいし、異なってもよい。nは2又は3である)

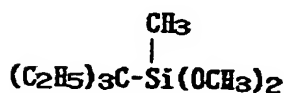
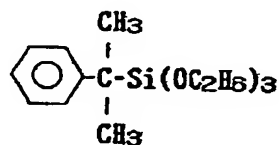
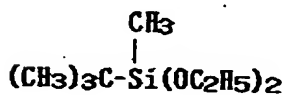
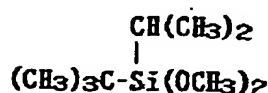
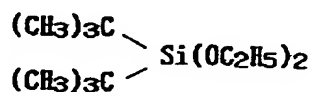
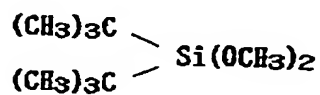
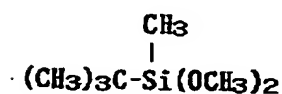
で表わされる有機ケイ素化合物を用いることができる。

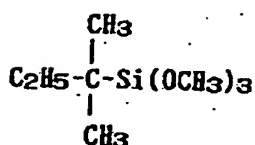
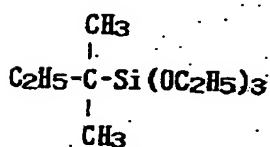
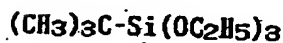
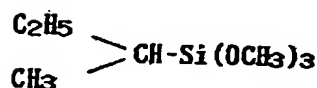
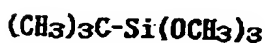
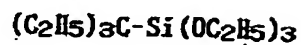
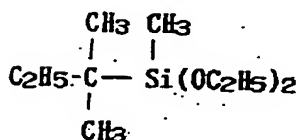
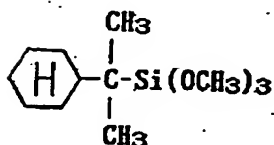
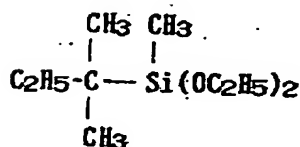
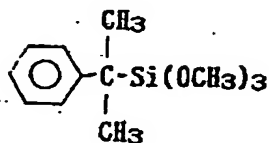
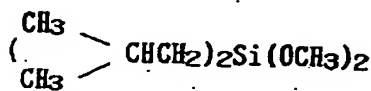
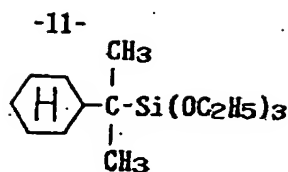
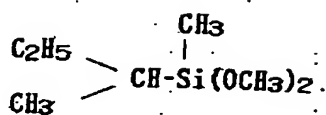
上記一般式における $R^1$ は分岐鎖状炭化水素残基であることが好ましく、分岐基としては、アルキル基やシクロアルキル基、あるいはフェニル基、又はメチル置換フェニル基のようなアリール基などが挙げられる。また、該 $R^1$ は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわち、 $\alpha$ -位の炭素原子が二級又は三級のものが好ましく、特にこの炭素原子から3個のアルキル基が出た構造のものが好ましい。

更に、該 $R^1$ の炭素数は3～20、好ましくは4～10の範囲にあるのが望ましい。

上記一般式における $R^2$ は、炭素数1～20、好ましくは1～10の分岐状又は直鎖状の脂肪族炭化水素基であることが望ましく、また $R^3$ は、脂肪族炭化水素基、好ましくは炭素数1～4の鎖状脂肪族炭化水素基であることが望ましい。

この一般式で表わされる有機ケイ素化合物の具体例としては、次の構造式で示されるものを挙げるることができる。





これらのうち、好ましいものは、エステル類、エーテル類、ケトン類、酸無水物等である。

固体触媒成分 (A) は、前記の固体生成物 (a) とチタン化合物 (b) と、必要に応じて電子供与性化合物 (c) とを用い、従来から公知の方法で調製することができる。例えば、固体生成物 (a) と電子供与性化合物 (c) とを接触させた後、チタン化合物 (b) と接触させるのが好ましい。

固体生成物 (a) に電子供与性化合物 (c) を接触させる際の条件には特に制限はなく、各種の事情に応じて適宜定めればよい。通常は、マグネシウム原子換

算で固体生成物 (a) 1 モルに対して電子供与性化合物 (c) 0.01~10 モル、好ましくは 0.05~5 モルを加え、0~200℃にて5分~10時間の条件、好ましくは 30~150℃にて30分~3時間の条件で接触反応を行なえばよい。なお、この反応系には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンまたはオクタン等の不活性炭化水素を溶媒として加えることもできる。

固体生成物 (a) に、またはそれと電子供与性化合物 (c) との接触生成物に、チタン化合物 (b) を接触させる際の条件には特に制限はないが、通常は生成物中のマグネシウム 1 モルに対して、チタン化合物 (b) を 1~50 モル、好ましくは 2~20 モルの範囲で加え、0~200℃にて5分~10時間、好ましくは 30~150℃にて30分~5時間反応させる。

チタン化合物 (b) との接触は、液体状のチタン化合物 (例えば、四塩化チタン) はそれ単独で、それ以外のチタン化合物は任意の不活性炭化水素溶媒 (例えば、ヘキサン、ヘプタン、灯油) に溶解させた状態で行なうことができる。また、前記の固体生成物 (a) とチタン化合物 (b) と、必要に応じて電子供与性化合物 (c) との前記の接触の前に、例えば、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン含有ケイ素化合物、ハロゲンガス、塩化水素、ヨウ化水素等を固体生成物 (a) に接触させることもできる。

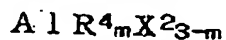
なお、反応終了後は、不活性炭化水素 (例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン) で、生成物を洗浄するのが好ましい。

固体触媒成分は、細孔容積が 0.4 cc/g 以上で、比表面積が 300 m<sup>2</sup>/g 以上であることが好ましい。細孔容積または比表面積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、細孔容積及び比表面積は、例えば BET 法に従って、吸着された窒素ガスの体積から求めることができる [「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ (J. Am. Chem. Soc.)」第 60 巻、第 309 ページ (1938 年) 参照]。

本発明製造方法では、有機金属化合物 (B) として、周期率表第 1 族~第 3 族の金属を含む任意の有機化合物を用いることができる。この周期率表第 1 族~第 3 族の金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム等を挙げることができ、特にアルミニウムが好ましい。有機

金属化合物 (B) の具体例を示せば、アルキルリチウム、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウムまたはブチルリチウム；ジアルキル亜鉛、例えば、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジプロピル亜鉛またはジブチル亜鉛等がある。

また、有機アルミニウム化合物としては、一般式



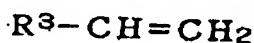
(式中、 $R^4$ は炭素原子数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基であり、 $m$ は1～3の整数であり、 $X^2$ はハロゲン原子例えば塩素原子または臭素原子である)

で表わされる化合物が広く用いられる。具体的には、トリアルキルアルミニウム化合物、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムまたはトリオクチルアルミニウム；あるいは、ジアルキルアルミニウムモノハライド化合物、例えば、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジプロピルアルミニウムモノクロリドまたはジオクチルアルミニウムモノクロリド等を挙げることができる。

本発明製造方法においては、必要に応じて電子供与性化合物 (C) を併用することができる。

この場合、電子供与性化合物 (C) としては、前記の固体触媒成分 (A) の調製の際に用いた電子供与性化合物 (c) と同様のものを用いることができる。この際、電子供与性化合物 (C) は、前記の固体触媒成分 (A) の調製の際に用いた電子供与性化合物 (c) と同じものであっても、異なるものであってもよい。

本発明方法で重合することのできるオレフィン、通常は一般式



(式中 $R^3$ は水素原子、または炭素原子数1～20のアルキル基もしくはシクロアルキル基である)

で表わされる化合物、例えば、直鎖モノオレフィン類例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、またはオクテン-1；分岐モノオレフィン類例えば4-メチルペンテン-1；あるいはジエン類例えばブタジエン等である。本発明方法は、これらの単独重合、あるいは各種オレフィン相互の共重合に有効

に利用することができる。

重合条件も、公知の方法と同様の条件を用いることができ、例えば、大気圧よりも高いオレフィンの分圧下で、 $-80^{\circ}\text{C}$ ～ $+150^{\circ}\text{C}$ の温度下で、場合により不活性化炭化水素希釈剤の存在下で、液相または気相中で実施することができる。このようにして得られたポリレフィンパウダーは球状に近く、さらに粒径分布もシャープである。即ち前述の球形度(S)は1.60未満であり、かつ粒径分布指数(P)は5.0未満である。

本発明方法は、前述の説明から明らかなように、所謂チーグラ型触媒を用いるポリオレフィンの製造方法において、触媒調製用担体原料として、金属マグネシウムとアルコールと特定量のハロゲンとを反応させることによって生成した固体生成物(a)を用いることを特徴とするものである。従って、その固体生成物(a)以外の構成成分、即ち、チタン化合物(b)、有機金属化合物(B)及びその他の所望成分(例えば、電子供与性化合物)、並びに固体触媒成分(A)の調製方法、あるいはオレフィンの重合条件等については、従来の技術をそのまま適用することができる。それらの従来法は、例えば、特公昭46-34098号、特開昭52-98076号、特開昭53-2580号、特開昭53-43094号、特開昭61-181807号、特開昭62-127305号、特開昭60-63207号、特開昭60-139706号各公報等に記載されている。

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

なお、以下の実施例においては、下記の試薬を用いた。

エタノール：和光純薬(株)製、試薬特級。

ヨウ素：和光純薬(株)製、試薬特級。

金属マグネシウム：顆粒状(平均粒度 $350\mu\text{m}$ )。

また、X線回折測定は以下の通りに実施した。

固体生成物を平均粒径 $10\mu\text{m}$ となるように粉碎した。粉碎物を常温で真空乾燥し、得られた乾燥粉体を不活性ガス雰囲気下でマイラーフィルム製セルに充填した。マイラーフィルムの厚さは $6\mu\text{m}$ であり、マイラーフィルムと乾燥粉体とを合わせたセルの厚さは $1\text{mm}$ であった。このセルを、粉末X線回折装置[理学



電気工業（株）製]に取り付け、透過法によりX線回折スペクトルを測定した。対陰極には銅（Cu）を用い、電圧50kV、電流120mA、及び波長（ $\lambda$  k $\alpha$ ）1.543オングストロームの条件を用いた。

#### 実施例1

##### (1) 固体生成物（a）の調製

攪拌機付きのガラス製反応器（内容積約6リットル）を窒素ガスで十分に置換し、エタノール約2430g、ヨウ素16g及び金属マグネシウム160gを投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで、加熱下で反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状生成物を含む反応液を減圧下乾燥させることにより固体生成物（a）を得た。

この固体生成物（a）についてCuK $\alpha$ 線を用いてX線回折分析を行なったところ、 $2\theta = 5 \sim 20^\circ$ の範囲に3本の回折ピークが現われた。これらのピークを低角側から順にピークa、ピークb及びピークcとした場合に、ピーク強度比b/cは0.75であった。

##### (2) 固体触媒成分（A）の調製

窒素ガスで十分に置換したガラス製三ツ口フラスコ（内容積500ml）に、前記固体生成物（a）（粉砕していないもの）16g、精製ヘプタン80ml、四塩化ケイ素2.4ml、及びフタル酸ジエチル2.3mlを加えた。系内を90℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン77mlを投入して110℃で2時間反応させた後、固体成分を分離して80℃の精製ヘプタンで洗浄した。更に、四塩化チタン122mlを加え、110℃で2時間反応させた後、精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分（A）を得た。この固体触媒成分の比表面積は413m<sup>2</sup>/g、細孔容積は0.56cc/gであった。

##### (3) 重合

ステンレススチール製オートクレーブ（内容積約1リットル）に、精製ヘプタン400ml、トリエチルアルミニウム1ミリモル、ジフェニルジメトキシシラン0.25ミリモル及びチタン原子換算で0.005ミリモルの前記固体触媒成分（A）を添加し、水素を0.5kg/cm<sup>2</sup>まで加え、全圧8kg/cm<sup>2</sup>で、70℃においてプロピレンの重合を2時間行なった。結果を表1に示す。

なお、表中の立体規則性とは、沸騰ヘプタンで6時間抽出した後の不溶分をいう。

また、球形度(S)は次のようにして測定した。

#### ①固体生成物(a)の場合

乾燥後の固体生成物(a)のサンプルを、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製JSM-25SⅢ)にて、加速電圧5KV、150倍で撮影し、ネガを得た。次に、このネガを透過法にて画像解析処理した。画像解析処理は、画像解析装置(nexus社製)により、20画素(1画素を $1.389\mu \times 1.389\mu$ とした)以下の粒子をカットし、残りの粒子約2000個について行なった。画像解析処理により、その輪郭長E1及び粒子の投影面積に等しい円の周長E2を求め、前記(1)式で算出した。

#### ②ポリオレフィンパウダーの場合

ポリオレフィンパウダーのサンプルを、直接反射法にて画像解析処理した。画像解析処理は、1画素を $0.0813\text{mm} \times 0.0813\text{mm}$ とした以外は、固体生成物(a)と同様に行ない、前記(1)式にて算出した。

同じく、粒径分布指数(P)は、ふるいにて粒子の粒度分布を求め、その分布と対数分布紙上にプロットし、90%粒子径(D90)及び10%粒子径(D10)を求めて前記(2)式で算出した。

以下の実施例、比較例すべて同様である。

#### 実施例2

実施例1(1)に記載の方法を繰り返すが、但し、エタノール約2430g、ヨウ素1.6g及び金属マグネシウム160gから固体生成物(a)を調製した。この固体生成物(a)を用いて、実施例1(2)及び(3)と同様の方法で固体触媒成分(A)を調製し、更に重合を行なった。結果を表1に示す。

#### 実施例3

実施例1(1)に記載の方法を繰り返すが、但し、エタノール約2430g、ヨウ素32g及び金属マグネシウム160gから固体生成物(a)を調製した。この固体生成物(a)を用いて、実施例1(2)及び(3)と同様の方法で固体触媒成分(A)を調製し、更に重合を行なった。結果を表1に示す。

実施例4

実施例1 (1) に記載の方法を繰り返して固体生成物 (a) を調製した。続いて実施例1 (2) に記載の方法を繰り返すが、但し、フタル酸ジエチルの代わりに、フタル酸ジメチル1.9 mlを用いて固体触媒成分 (A) を調製した。この固体触媒成分 (A) を用いて、実施例1 (3) と同様の方法で重合を行なった。結果を表1に示す。

実施例5

実施例1に記載の方法を繰り返すが、但し、重合を行なう際の有機金属化合物 (B) として、トリイソブチルアルミニウム1ミリモルを用いた。結果を表1に示す。

実施例6

## (1) 固体生成物 (a) の調製

実施例3に記載の方法を繰り返して固体生成物 (a) を調製した。

## (2) 固体触媒成分 (A) の調製

窒素ガスで十分に置換したガラス製三ツロフラスコ (内容積500 ml) に前記の固体生成物 (a) (粉砕していないもの) 16 g、精製ヘプタン60 ml、四塩化ケイ素2.5 ml、及びフタル酸ジエチル2.4 mlを加えた。系内を90℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン308 mlを投入して110℃で2時間反応させた後、固体成分を分離して精製ヘプタンで洗浄し、固体触媒成分 (A) を得た。

## (3) 重合

実施例1 (3) に記載の方法を繰り返して重合を実施した。結果を表1に示す。

実施例7

## (1) 固体生成物 (a) の調製

攪拌機付きのガラス製反応器 (内容積約6リットル) を窒素ガスで十分に置換し、エタノール約2430 g、ヨウ素16 g及び金属マグネシウム160 gを投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで、加熱下で反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応生成物を含む反応液を濾過し、残さをヘプタン500 mlを用いて5回洗浄した。こうして得た固体生

成物 (a) を乾燥させることなくヘプタンスラリーとした。

(2) 固体触媒成分 (A) の調製、(3) 重合

実施例 1 と同様の方法にて行なった。

実施例 8

実施例 7 (1) に記載の方法を繰り返すが、但し、エタノール約 2430 g、ヨウ素 1.6 g 及び金属マグネシウム 160 g から固体生成物 (a) を調製した。この固体生成物 (a) を用いて、実施例 7 (2) 及び (3) と同様の方法で固体触媒成分 (A) を調製し、更に重合を行なった。結果を第 1 表に示す。

実施例 9

実施例 7 (1) に記載の方法を繰り返すが、但し、エタノール約 2430 g、ヨウ素 3.2 g 及び金属マグネシウム 160 g から固体生成物 (a) を調製した。この固体生成物 (a) を用いて、実施例 7 (2) 及び (3) と同様の方法で固体触媒成分 (A) を調製し、更に重合を行なった。結果を第 1 表に示す。

実施例 10

(1) 固体生成物 (a) の調製

攪拌機付きのガラス製反応器 (内容積約 6 リットル) を窒素ガスで十分に置換し、エタノール約 2430 g、ヨウ素 1.6 g 及び金属マグネシウム 160 g を投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで、加熱下で反応させ、固体状反応生成物を得た。

(2) 固体触媒成分 (A) の調製

前記の固体生成物 (a) 15 g を、攪拌機付きのガラス製反応器 (内容積 500 ml) に取り、n-ヘキサン 200 ml、四塩化ケイ素 3.7 ml、イソプロピルアルコール 57 ml を投入して 70℃ で 2 時間加熱し、攪拌した後、四塩化チタン 32 ml を投入して還流下で 6 時間加熱下で攪拌した。得られた固体生成物を常温にて n-ヘキサンで十分に洗浄し、固体触媒成分 (A) を得た。

(3) 重合

ステンレススチール製オートクレーブ (内容積約 1 リットル) に、精製した n-ヘキサン 400 ml を投入したジエチルアルミニウムクロライド 1.5 ミリモルと前記固体触媒成分 (A) をチタン原子換算で 0.01 ミリモル投入した後、

水素圧  $1.5 \text{ kg/cm}^2$  及びエチレン圧  $1.5 \text{ kg/cm}^2$  で、 $80^\circ\text{C}$  において 1 時間重合を行なった。

固体生成物 (a) のヨウ素含有量、固体触媒成分 (A) のチタン担持量、ポリマーの収量、触媒活性、ポリマーの粒径分布、更に、固体生成物 (a) を調製する際のアルコールと金属マグネシウムとのモル比、及び金属マグネシウムに対するヨウ素のモル%を表 3 に示す。

#### 比較例 1

実施例 1 (1) に記載の方法を繰り返すが、但し、ヨウ素を使用しないで固体生成物を調製した。この固体生成物を 1 リットルステンレススチール製ボールミルで 24 時間粉碎した。

この粉碎した固体生成物を用いて、実施例 1 (2) 及び (3) と同様の方法で固体触媒成分を調製し、更に重合を行なった。結果を表 2 に示す。

#### 比較例 2

実施例 1 (1) に記載の方法を繰り返すが、但し、エタノール約  $2430 \text{ g}$ 、ヨウ素  $0.042 \text{ g}$  及び金属マグネシウム  $160 \text{ g}$  から固体生成物を調製した。この固体生成物を用いて、実施例 1 (2) 及び (3) と同様の方法で固体触媒成分を調製し、更に重合を行なった。結果を表 2 に示す。

#### 比較例 3

比較例 1 と同様の方法であるが、固体生成物を粉碎することなく、そのまま用いて固体触媒成分を調製し、更に重合を行なった。結果を表 2 に示す。

#### 比較例 4

実施例 10 (1) に記載の方法を繰り返すが、但し、ヨウ素を使用しないで固体生成物を調製した。この固体生成物を用いて、実施例 10 (2) 及び (3) と同様の方法で固体触媒成分を調製し、更に重合を行なった。結果を表 3 に示す。

#### 比較例 5

実施例 10 (1) に記載の方法を繰り返すが、但し、エタノール約  $2430 \text{ g}$ 、ヨウ素  $0.042 \text{ g}$  及び金属マグネシウム  $160 \text{ g}$  から固体生成物を調製した。この固体生成物を用いて、実施例 10 (2) 及び (3) と同様の方法で固体触媒成分を調製し、更に重合を行なった。結果を表 3 に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ヨウ素/金属Mg (g原子/ml)	0.019	0.0019	0.038	0.019	0.019	0.038
固体生成物(a) の 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	62	41	80	62	62	80
固体生成物(a) の球形度	1.21	1.32	1.19	1.21	1.21	1.19
固体生成物(a) の 粒径分布指数	1.7	2.8	2.0	1.7	1.7	2.0
固体触媒成分(A) の Ti担持量(mgTi/g触媒)	27	25	32	29	27	41
重合結果 ポリマー収量 (g)	161.3	147.5	167.7	157.8	172.8	167.7
触媒活性 (KgPP/g $\cdot$ Ti $\cdot$ 2hr)	673.5	615.9	700.2	658.9	721.5	700.2
立体規則性(I.I) (%)	98.8	98.5	99.1	98.6	98.1	98.0
パウダーかさ密度(g/cc)	0.45	0.42	0.43	0.40	0.46	0.42
パウダー粒径 250 $\mu\text{m}$ 以下 (%)	3.5	4.3	3.2	2.6	1.9	3.9
2830 $\mu\text{m}$ 以上 (%)	0.3	1.8	0.4	0.8	0.5	0.5
パウダー形状	球状	球状	球状	球状	球状	球状
パウダーの球形度	1.25	1.30	1.21	1.27	1.23	1.27
パウダーの粒径分布指数	1.9	2.7	2.3	1.8	2.2	2.7

表 2

	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3
ヨウ素/金属Mg (g原子/μl)	0.019	0.0019	0.038	0	0.00005	0
固体生成物(a) の 平均粒径 (μm)	59	41	84	560	62	560
固体生成物(a) の球形度	1.20	1.35	1.17	1.87	1.69	1.87
固体生成物(a) の 粒径分布指数	1.7	2.7	1.9	7.6	6.4	7.6
固体触媒成分(A) の Ti担持量(mgTi/g触媒)	30	23	28	18	20	15
重合結果 ポリマー収量(g)	170.4	154.2	158.0	132.4	96.7	35.9
触媒活性 (KgPP/g・Ti・2hr)	711.5	643.8	659.7	552.8	403.7	149.9
立体規則性(1.1) (%)	98.6	98.1	98.8	97.2	97.2	94.7
パウダーかさ密度(g/cc)	0.44	0.42	0.45	0.33	0.40	0.25
パウダー粒径 250 μm 以下 (%)	3.2	4.1	3.0	11.6	10.3	7.8
2830 μm 以上 (%)	0.5	1.9	0.4	2.2	3.5	15.8
パウダー形状	球状	球状	球状	不定形	不定形	不定形
パウダーの球形度	1.28	1.33	1.25	1.76	1.75	1.84
パウダーの粒径分布指数	2.1	2.6	2.1	6.7	6.9	14.1

表 3

	実施例10	比較例 4	比較例 5
ヨウ素／金属Mg (g原子/mol)	0.019	0	0.00005
固体生成物(a) の 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	62	560	62
固体生成物(a) の球形度	1.21	1.87	1.69
固体生成物(a) の 粒径分布指数	1.7	7.6	6.4
固体触媒成分(A) の Ti担持量(mgTi/g-触媒)	73.6	61.7	65.8
重合結果 ポリマー収量 (g)	75.3	42.1	17.3
触媒活性 (KgPE/gTi $\cdot$ hr $\cdot$ atm)	104.8	58.6	24.1
パウダー粒径 250 $\mu\text{m}$ 以下 (%)	3.5	10.3	8.3
2830 $\mu\text{m}$ 以上 (%)	1.7	5.1	10.5
パウダー形状	球状	不定形	不定形
パウダーの球形度	1.32	1.88	1.80
パウダーの粒径分布指数	2.9	9.2	8.3



実施例 1.1

## (1) 固体触媒成分 (A) の調製

十分に窒素置換したガラス製三ツ口フラスコに精製ヘプタン 30 ml、実施例 1 (1) で得た固体生成物 (a) 30 ミリモル、 $TiCl_4$  1.65 ミリモル及びフタル酸クロリド (フタロイルジクロリド) 3.0 ミリモルを加え、98℃で 1 時間反応させた後、 $TiCl_4$  をさらに 100 ml 加え、昇温し、110℃で 2 時間かけて攪拌した。得られた固相部を 100 ml の熱ヘプタンで 2 回洗浄後、 $TiCl_4$  を 100 ml 加え、110℃で更に 2 時間反応させた。反応終了後、固相部を精製ヘプタンで十分に洗浄し、所望の固体触媒成分 (A) を得た。

## (2) プロピレンの重合

内容積 1 リットルのステンレス製オートクレーブに精製ヘプタン 400 ml、 $Al(C_2H_5)_3$  2.0 ミリモル、ノルボニルトリメトキシシラン 0.25 ミリモル及び Ti 原子に換算して 0.005 ミリモルに相当する上記で調製した固体触媒成分 (A) を加え、水素を 0.2 kg/cm<sup>2</sup> (絶対圧)、プロピレンを 8 kg/cm<sup>2</sup> (絶対圧) まで供給し、70℃で 2 時間重合を行なった。

結果を表 4 に示す。

実施例 1.2 及び 1.3

重合時間を表 4 に示す時間に変えたほかは、実施例 1.1 と同様にして実施した。

結果を、表 4 に示す。

実施例 1.4 ~ 1.7

フタル酸クロリドの使用量を表 4 に表示の値に変えたほかは、実施例 1.1 と同様にして実施した。

結果を、表 4 に示す。

実施例 1.8 及び 1.9

固体生成物 (a) の使用量を表 4 に表示の値に変えたほかは、実施例 1.1 と同様にして実施した。

結果を、表 4 に示す。

比較例 6

フタル酸クロリドを使用しなかったほかは、実施例 1.1 と同様にして実施した。

結果を表4に示す。

比較例7

固体生成物(a)に代えて $MgCl_2$ を用いたほかは、実施例11と同様に  
て実施した。

結果を表4に示す。

〔以下余白〕

表 4

	固体生成物 [(a)成分] (mmol)	酸ロタン化物 [(c)成分] (mmol)	(c)/(a) (mol比)	ルタン化合物 [(b)成分] (mmol)	(b)/(a) (mol比)	有機ポリニウム 化合物/固体 触媒成分 (mol比)	有機タリ素化 合物/固体 触媒成分 (mol比)	重合時間 (分)	収率 (kg/g-Ti)	I.I. (%)	ルタン球形状 (S)	ルタン粒徑 分布指数 (P)
実施例11	30	3.0	0.10	1.80	60.0	400	50	120	524	98	1.23	2.4
実施例12	30	3.0	0.10	1.80	60.0	400	50	30	221	98	1.22	2.3
実施例13	30	3.0	0.10	1.80	60.0	400	50	60	365	98	1.24	2.3
実施例14	30	3.75	0.125	1.80	60.0	400	50	120	347	98	1.22	2.4
実施例15	30	3.30	0.110	1.80	60.0	400	50	120	458	97	1.23	2.2
実施例16	30	2.80	0.093	1.80	60.0	400	50	120	590	97	1.24	2.4
実施例17	30	2.50	0.083	1.80	60.0	400	50	120	550	97	1.22	2.3
実施例18	35	3.0	0.086	1.80	51.4	400	50	120	563	97	1.22	2.5
実施例19	25	3.0	0.120	1.80	72.0	400	50	120	441	98	1.23	2.4
比較例 6	30	-	-	1.80	60.0	400	50	120	73	64	-	-
比較例 7	30	3.0	0.10	1.80	60.0	400	50	120	171	67	-	-

実施例 2.0

## (1) 固体生成物 (a) の調製

実施例 1 と同様に行なった。

## (2) 固体触媒成分 (A) の調製

窒素ガスで十分に置換した内容積 500 ml のガラス製三ツロフラスコに、前記 (1) で得られた固体生成物 (a) (粉碎していないもの) 16 g、精製ヘプタン 80 ml、四塩化ケイ素 2.4 ml、及びフタル酸ジエチル 2.5 ml を加えた。系内を 90℃ に保ち、かきまぜながら四塩化チタン 77 ml を投入して 110℃ で 2 時間反応させた後、固体成分を分離して 80℃ の精製ヘプタンで洗浄した。更に、四塩化チタン 77 ml を加え、110℃ で 2 時間反応させた後、精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分 (A) を得た。

## (3) プロピレンの重合

内容積約 1 リットルのステンレススチール製オートクレーブに、精製ヘプタン 400 ml、トリエチルアルミニウム 2.0 ミリモル、ジフェニルジメトキシシラン 0.05 ミリモル、フタル酸ジシクロヘキシル 0.2 ミリモル及び前記 (2) で得られた固体触媒成分 (A) (チタン原子換算で 0.005 ミリモル) を添加し、水素を  $1.5 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$  及びプロピレン圧  $0.2 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$  まで加え、全圧  $8 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$  で、70℃ においてプロピレンの重合を 2 時間行なった。結果を表 5 に示す。

実施例 2.1

実施例 2.0 の (2) の固体触媒成分 (A) の調製において、フタル酸ジエチルの代わりに安息香酸ブチル 3.5 ml を用いた以外は、実施例 2.0 と同様にして実施した。その結果を表 5 に示す。

実施例 2.2

実施例 2.0 の (2) の固体触媒成分 (A) の調製において、フタル酸ジエチルの代わりにフタル酸ジ-n-ブチル 2.5 ml を用いた以外は、実施例 2.0 と同様にして実施した。その結果を表 5 に示す。

実施例 2.3

実施例 2.0 の (3) において、フタル酸ジシクロヘキシルの代わりにフタル酸

ジ-n-ブチル0.2ミリモルを用いた以外は、実施例20と同様にして実施した。その結果を表5に示す。

#### 実施例24

実施例20の(3)において、ジフェニルジメトキシシランの代わりにジ-n-ブチルジメトキシシラン0.05ミリモルを用いた以外は、実施例20と同様にして実施した。その結果を表5に示す。

#### 実施例25

実施例20(1)の固体生成物(a)の調製において、更にヨウ素16gを加えて反応させ、実施例20と同様にして実施した。その結果を表5に示す。

#### 比較例8

実施例20の(3)において、フタル酸ジシクロヘキシルを用いず、かつジフェニルジメトキシシランの量を0.25ミリモルに変えた以外は、実施例20と同様にして実施した。その結果を表5に示す。

#### 比較例9

実施例20の(3)において、ジフェニルジメトキシシランを用いず、かつフタル酸ジシクロヘキシルの量を0.25ミリモルに変えた以外は、実施例20と同様にして実施した。その結果を表5に示す。

[以下余白]

表 5

	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	比較例8	比較例9
チタン担持量 (mgTi/g 触媒)	30	30	30	30	30	32	30	30
触媒活性 (kgPP/g·Ti·2hr)	525	510	530	520	650	720	350	180
ポリマー 性状	99.1	98.7	98.8	98.9	99.1	99.1	98.5	93.5
球形成度(S)	0.39	0.38	0.38	0.40	0.39	0.41	0.38	0.34
粒径分布指数(P)	1.31	1.30	1.23	1.32	1.25	1.22	1.32	1.32
	2.2	2.1	2.1	1.9	2.3	2.1	2.0	2.2

## 〔産業上の利用可能性〕

本発明によると、ポリオレフィン用触媒に、金属マグネシウムとハロゲンとアルコールとから得られる固体生成物 (a) を用いることにより、その粉碎等の粒径調整処理を施さずとも、高触媒活性、高立体規則度が発現し、かつ良好なパウダーモルフォロジーを有するポリマーを得ることができる。

-30-  
請求の範囲

1. オレフィン重合用固体触媒成分の調製に用いる固体生成物であつて、金属マグネシウム、アルコール、及び金属マグネシウム1モルに対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲンを反応させて得られる固体生成物。

2. ハロゲンがヨウ素である請求項1記載の固体生成物。

3. 下記式(1)で示される球形度(S)が $S < 1.60$ であり、かつ下記式(2)で示される粒径分布指数(P)が $P < 5.0$ である請求項1又は2記載の固体生成物。

$$S = (E1/E2)^2 \quad \dots (1)$$

(ここで、E1は粒子の投影の輪郭長、E2は粒子の投影面積に等しい円の周長を示す。)

$$P = D90/D10 \quad \dots (2)$$

(ここで、D90は累積重量分率が90%に対応する粒子径、D10は累積重量分率が10%に対応する粒子径を示す。)

4. 少なくとも金属マグネシウム又は $RMgR'$  (R, R' はアルキル基であつて両者は同一でも異なつていてもよい) で表わされるマグネシウム化合物とアルコールとを反応させて得られる固体生成物であつて、前記式(1)で示される球形度(S)が $S < 1.60$ であり、かつ前記式(2)で示される粒径分布指数(P)が $P < 5.0$ である固体生成物。

5. (a) 請求項1乃至4のいずれか1項に記載された固体生成物と (b) チタン化合物とを用いて得られる固体触媒組成物。

6. (a) 請求項1乃至4のいずれか1項に記載された固体生成物と (b) チタン化合物と (c) 電子供与性化合物とを用いて得られる固体触媒組成物。

7. 細孔容積が $0.4 \text{ cc/g}$ 以上で、かつ比表面積が $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項5又は6記載の固体触媒組成物。

8. (A) (a) 請求項1乃至4のいずれか1項に記載された固体生成物と (b) チタン化合物とを用いて得られる固体触媒成分と。

(B) 有機金属化合物と



-31-

を用いることを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

9. (A) (a) 請求項1乃至4のいずれか1項に記載された固体生成物と (b) チタン化合物と (c) 電子供与性化合物とを用いて得られる固体触媒成分と、

(B) 有機金属化合物と、

(C) 電子供与性化合物と

を用いることを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

10. (A) (a) 請求項1乃至4のいずれか1項に記載された固体生成物と (b) チタン化合物と (c) 電子供与性化合物とを用いて得られる固体触媒成分と、

(B) 有機金属化合物と、

(C) 芳香族ジカルボン酸モノ又はジエステルから選ばれた少なくとも1種と、

(D) Si-O-C結合を有する化合物と

を用いることを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

11. (A) (a) 請求項1乃至4のいずれか1項に記載された固体生成物と (b) チタン化合物と (c) 電子供与性化合物とを用いて得られる固体触媒成分と、

(B) 有機金属化合物と、

(C) 芳香族ジカルボン酸モノ又はジエステルから選ばれた少なくとも1種と、

(D)  $R^1R^{23-n}Si(OR^3)_n$ なる有機ケイ素化合物と、  
( $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ炭化水素残基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。 $n$ は2又は3を示す。)

を用いることを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

12. (A) 固体触媒成分において、(c) 成分が芳香族ジカルボン酸モノ又はジエステルから選ばれた少なくとも1種である請求項9乃至11のいずれかに記載のポリオレフィン製造方法。

13. (A) (a) 請求項1乃至4のいずれか1項に記載された固体生成物と (b) チタン化合物と (c) 酸ハロゲン化物とを用いて得られる固体触媒成分と、

(B) 有機金属化合物と、

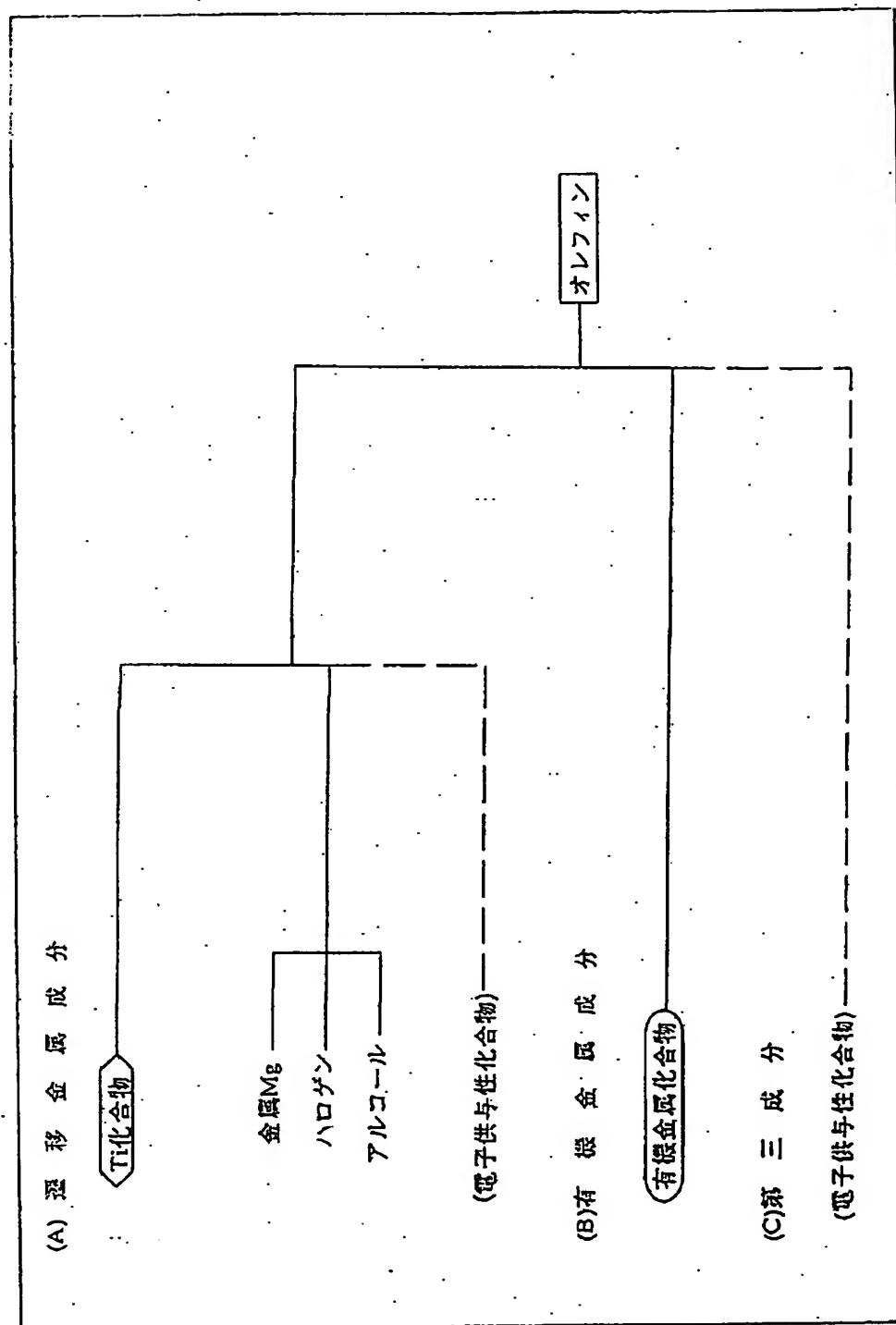
(C) アルコキシ基を含有する有機ケイ素化合物と

を用いることを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

14. 得られるポリオレフィンパウダーが、前記式(1)で示される球形度(S)が $S < 1.60$ であり、かつ前記式(2)で示される粒径分布指数(P)が $P < 5.0$ である請求項9乃至13のいずれかに記載のポリオレフィンの製造方法。

1/1

第1図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP90/01709

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl <sup>5</sup> C08F10/00, C08F4/654		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C08F10/00, C08F4/64-C08F4/658	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>4</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	JP, A, 56-155205 (Shin Daikyo Sekiyu Kagaku K.K.), December 1, 1981 (01. 12. 81), Claim, line 6, upper part, left column to line 19, right column, page 3 and Example 1 (Family: none)	1, 2, 5, 6, 8
A	JP, A, 57-205406 (Yugen Kaisha Toyo Stofer Chemical), December 16, 1982 (16. 12. 82), Claim and lines 13 to 15, upper part, left column, page 10 (Family: none)	4-9
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"G" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search March 4, 1991 (04. 03. 91)		Date of Mailing of this International Search Report March 18, 1991 (18. 03. 91)
International Searching Authority  Japanese Patent Office		Signature of Authorized Officer

# 国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 90/ 01709

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. <sup>8</sup> C08F10/00, C08F4/654		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C08F10/00, C08F4/64-C08F4/658	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 56-155205 (新大協石油化学株式会社), 1. 12月, 1981 (01. 12. 81), 特許請求の範囲, 第3頁上段左欄第6行-同頁右欄 第19行及び実施例1 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6, 8
A	JP, A, 57-205406 (有限会社 東洋ストウファー ・ケミカル), 16. 12月, 1982 (16. 12. 82), 特許請求の範囲及び第10頁上段左欄第13-15行 (ファミリーなし)	4-9
<p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の 日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解 のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新 規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の 文献との、当業者にとって自明である組合せによって進 歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 証 証		
国際調査を完了した日 04. 03. 91	国際調査報告の発送日 18.03.91	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 高 梨 操 ④	4 J 7 1 6 7